



TITLE:

低次元バナジウム酸化物(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開1)

AUTHOR(S):

磯部, 正彦; 上田, 寛

CITATION:

磯部, 正彦 ...[et al]. 低次元バナジウム酸化物(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開1). 物性研究 2000, 74(4): 379-390

ISSUE DATE:

2000-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96837>

RIGHT:

低次元バナジウム酸化物

東京大学 物性研究所 礒部 正彦¹、上田 寛

銅酸化物高温超伝導体では、電子相関効果が重要であることが認められている。この電子相関がもっとも顕著に現れるのが、磁性である。さらに銅酸化物高温超伝導体では、NMR を用いた実験より、反強磁性量子揺らぎの存在(擬ギャップ)が確認され、スピンの量子揺らぎと高温超伝導機構との関連が注目を集めている。このため、近年では、高温超伝導体の研究者と従来からの低次元磁性体研究者とが入り交じり、量子スピン系というフィールドをなし、活発に研究が行われている。強相関電子系、量子スピン系をキーワードに広く物質探索も行われている。

バナジウム酸化物は、 V_2O_3 や VO_2 などの 2 元バナジウム酸化物が、金属－絶縁体転移を示すことにより、古くから多くの研究がある。 V_2O_3 などは、典型的なモット・ハバード模型として考えられ、現在でも活発に研究が行われている。一方 3 元系バナジウム酸化物においては、バナジウムブロンズ酸化物としての結晶構造的な研究、また触媒活性、2 次電池としての応用などの研究があるが、これまでに、強相関電子系または量子スピン系という側面からの研究はほとんどなされていなかった。我々は、2 元バナジウム酸化物の層間に、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを入れることにより、 V^{4+} イオン ($S=1/2$) の低次元ネットワークの構築を考えた(一般に、電子相関効果、量子効果は、系の次元が低いほど顕著に現れる。)。以下に最近我々が、精力的に研究を行ってきた、 AV_2O_5 ($A = \text{Li, Na, Cs, Mg, Ca}$) について紹介する。これらの物質は、高温超伝導体関連の銅酸化物同様、量子スピン系という側面を持つとともに強相関電子系という側面も持っている。またこれらの物質は、現在もなお研究が続いており、現在のところまでの経過報告と考えてもらいたい。

α' - NaV_2O_5

α' - NaV_2O_5 は、黒い絶縁体であり、化学組成などから混合原子価化合物 ($V^{4+}:V^{5+}=1:1$) であると考えられていた。1975 年、Carpy と Galy によって結晶構造解析がなされ、次のように報告している[1]。 α' - NaV_2O_5 は、 VO_5 Square Pyramidal が稜または角共有した層状構造を形成し、その間に Na^+ が挿入された構造をとる (図 1, $V^{4+}O_5$:灰色, $V^{5+}O_5$:白色)。 VO_5 の連なりを中心に考えるとトレリス格子を組んでいるが、 V^{4+} ($S=1/2$) のみでは、酸素を介して b 軸方向

¹ E-mail : isobe@issp.u-tokyo.ac.jp

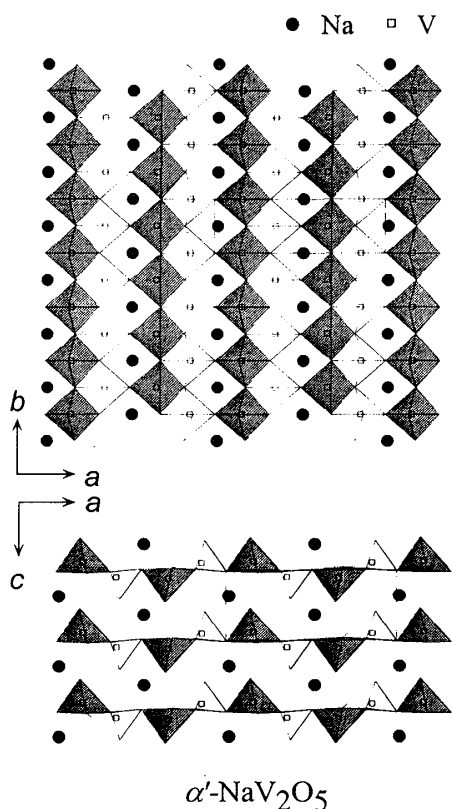


図1. α' -NaV₂O₅の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、下段は a-c 面に投影した構造を示す[1]。それぞれ、V⁴⁺O₅:灰色, V⁵⁺O₅:白色を表す。

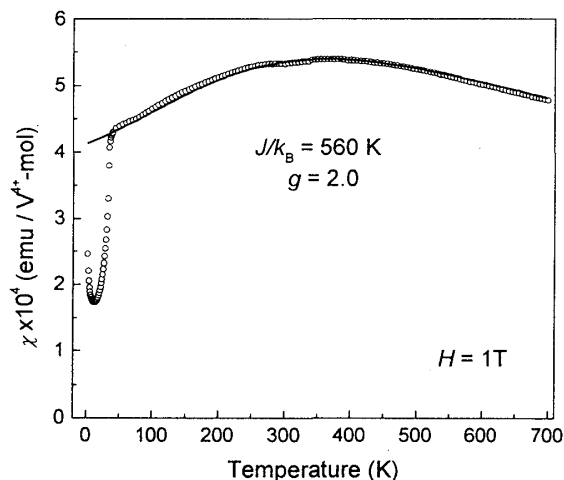


図2. α' -NaV₂O₅の帯磁率温度依存性[5]。実線は、 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg モデルの理論曲線を示す。

に1次元鎖を形成している²。 α' -NaV₂O₅の物性については、異常な相転移現象の報告例はなく[2]³、 β -Na_{0.33}V₂O₅の関連から、擬1次元伝導体としての報告があるにすぎなかった[3]。我々は、高品質な試料合成に注意を払いながら合成を行い、その粉末試料の帯磁率を、2—700Kの範囲で SQUID 磁束計を用いて測定した。そして初めてスピン・パイエルズ転移的な振る舞いを観測した[5]。それまでに無機化合物のスピン・パイエルズ物質としては、唯一 CuGeO₃が報告されており、 α' -NaV₂O₅は、無機化合物として2例目であると当時考えられた。我々の報告以後、 α' -NaV₂O₅は、新しい量子スピン物質として注目されることになる。

35 K以上の帯磁率はV⁴⁺イオンの1次元的な構造を反映して、 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg モデルの理論曲線(Bonner-Fisher)とよく一致した($J = 560$ K, $g = 2$) (図2)。さらに35 K以下で、急激な帯磁率の減少が観測され、まさに、典型的なスピン・パイエルズ転移ではないかと考えられた。その後単結晶X線回折の実験から、相転移に伴って低温で高温相の $2a \times 2b \times 4c$ の超格子反射が観測され[6]、また非弾性中性子散乱[6,7]、NMR[8]などの測定結果から、低温でのスピン1重項基底状態が確認され、スピングャップはおよそ100 Kと見積もられた。そして

² 最近の詳細な研究では、Vの結晶学的サイトは1つであり、V^{4.5+}の梯子状物質と考えられている。下記参照。

³ 偶然、我々と同時期にフランスのグループがこの物質を研究していたが、重要な相転移を見逃していた[4]。

	J/k_B (K)	Δ (K)	T_{SP} (K)	$2\Delta (T=0K) / k_B \cdot T_{SP}$
TTF-CuBDT	77	21	12	3.50
TTF-AuBDT	68	3.7	2	3.70
MEM-(TCNQ) ₂	106	56	18	3.11
SBTTF-TCNQCl ₂	160	67	38	3.52
CuGeO ₃	121	24.5	14	3.50
NaV₂O₅	560	113.7	35.3	6.44

無機化合物として 2 例目のスピン・パイエルス物質として矛盾がないように思われた。しかしながら、これまでのスピン・パイエルス物質と α' -NaV₂O₅ の物性パラメーターを上表に示すが、当初からこれまでの物質が理論から導かれる関係 $2\Delta/k_B \cdot T_{SP}=3.53$ を示すのに対して、 α' -NaV₂O₅ は 6.44 と大きく異なっており、この相転移が従来のスピン・パイエルス転移と異なり、新奇の相転移の可能性が示唆されていた[6]。

大型単結晶は、詳細な物性を研究するために、必要不可欠である。我々は、擬 2 元系 NaVO₃ - α' -NaV₂O₅ に注目し、DTA, 高温 X 線回折により、状態図を作成し、単結晶育成条件を検討し、NaVO₃ をフラックスにしたフラックス法により、 α' -NaV₂O₅ の大型単結晶 (20 x 3 x 2 mm) の育成に、世界に先駆け成功した[9]。

そして、単結晶を使ったより詳細な研究がなされた。その中で、多くの異常が報告された。例えば、赤外分光[10]、比熱[11]、超音波測定[12]などの磁場効果が、通常のスピン・パイエルス転移から導かれる値より小さく、また比熱の異常も通常のスピン・パイエルス転移から予測される値の 20 倍近くも大きく[13]、熱伝導度においても大きな異常[14]を示すことが報告された。また中性子散乱による磁気励起の分散が、低温において a 軸方向に $a/3$ の周期をもつことも報告された[15]。これらの結果は、従来のスピン・パイエルス転移では説明できるものではなかった。そしてもっとも興味をもたれた低温での構造解析はなかなかうまくいかなかった⁴。そんな中、室温での(高温相の)結晶構造解析が精密にやり直され、V の結晶学的サイトは 1 つですべて +4.5 価であるという、驚くべき結果が報告された[16]。しかしこの時点では、新しい構造と以前の構造では、X 線構造解析における R 値の違いは、非常にわずかであり、絶縁体であることと、1 次元的物性(帯磁率[5]、また角度分散光電子分光の結果[17])を考えると以前の構造が正しいと考えられなくもなかった。新しい構造モデルでは、室温において、V⁴⁺ の 1 次元鎖ではなく、V^{4.5+} (1/4-filled) の 2 本足梯子状構造 (トレリス格子でもある) が形成されている。しかしながら、さらに決定的な結果が報告された。⁵¹V-NMR の測定の結

⁴ 良質の単結晶が存在する中、低温構造の解明できないことが、素人の筆者には不思議に觉えたが、そう単純なものではないようである。現在も確立していない。

果から、35 K での相転移は、 $V^{4.5+}$ から、 V^{4+} と V^{5+} への電荷秩序を伴うということである[大浜氏のレビューを参照,19]。この結果は、室温の新しい構造解析を支持していた。その後、この相転移について電荷秩序を支持する実験結果の報告が続いている[20]。現状においては、転移点以上では、1/4-filled のラダーと考えられ⁵、35 K の相転移において、電荷秩序と格子ゆがみを伴うと同時に、スピン系はスピン 1 重項基底状態に落ち込むという、新奇の相転移であることが確立してきた所である。また最近になって、低温構造においてもいくつか実験結果の報告もなされてきている[21]。しかしながら、そのモデルでは、説明できない他の物性もあり、低温相の電荷秩序パターンは確定されたとはいえないのが現状である。またこの相転移機構を理論的に解明しようとする報告も多い[22]。特に低温相の電荷秩序パターンについては、ジグザグモデルなど興味深い提案[23]が多数なされており、活発な研究が続いている。

α' - NaV_2O_5 は、V サイトを他の元素に置換することが難しく、V を非磁性元素または磁性元素で置換した場合の効果を検討することが困難である。しかしながら、 α' - NaV_2O_5 はバナジウムブロンズの 1 相 (α' 相) であり、Na を欠損させることができる。Na を欠損させるということは、 $V^{4.5+}$ -ラダー に V^{5+} ($S=0$) を導入することになり、ラダーを乱すことに相当する。我々は、

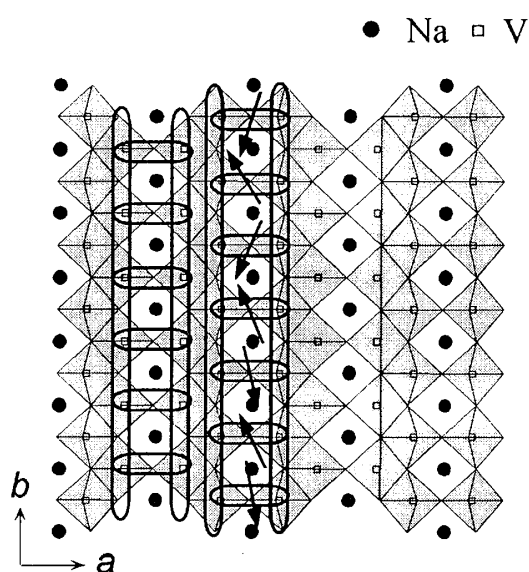


図 3. 新しい α' - NaV_2O_5 の結晶構造。a-b 面に投影した構造を示す[16]。すべて $V^{4.5+}\text{O}_5$ ：灰色。横木間に 1 つの電子が揺らいでいて、1 つのスピンがあると考えられる。

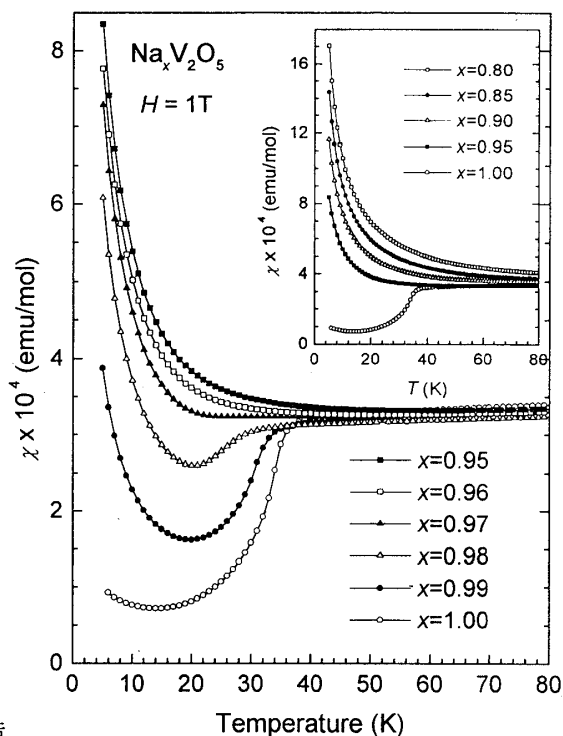


図 4. $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0.8\sim 1.0$) の帯磁率温度変化[24]

⁵ 1 次元物性の説明としては、大まかには、横木間に 1 つの電子が揺らいでおり、縦木方向に 1 次元的な物性を示すということになっている(図 3)。

帯磁率より、相転移は $\text{Na}_{0.97}\text{V}_2\text{O}_5$ 付近でおさえられ、欠損にともない、低温での Curie 項が増大することを報告した(図 4)[24]。これは、低温で、 $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ のスピン 1 重項が $\text{V}^{5+}(\text{S}=0)$ によって分断され、相転移が抑えられるとともに、フリースピン(V^{4+})が増加し、Curie 項が増大すると考えられる。また 2 K までの帯磁率の測定より、磁気秩序は見られない。一方、Na 欠損は、ホールをドーピングすることにも相当する。実際、すべて半導体的ではあるが、室温での電気抵抗は、Na 欠損とともに減少する[24]。(最近、Na の Li 置換[25]と、V の Ti 置換[26]がわずかながら可能であることが報告された。物性測定の結果は、Na 欠損と非常に類似している。)

以上、現状では、低温構造解明が重要なカギをにぎっていると思われるが、難航している。それは、ひとつには、高温相の電子状態がはっきりしていないことと、この相転移が思った以上に複雑であるためである[18]。最近では、母物質の V_2O_5 の電子状態をもう少し詳しく研究しようという試みもある[27]。一方我々は、他のバナジウム酸化物($\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$)で類似の電荷秩序を伴う相転移を見つけている[28]。これらの相転移は、電荷秩序と構造相転移を伴っているが、スピン系は同時にスピン 1 重項基底状態に落ち込むということではなく、一連の物質によって、低温相の振る舞いは異なり、磁気秩序を示すものやさらに低温でスピン 1 重項基底状態に落ち込むものなど多彩である。しかしながら、大型の単結晶育成には至っておらず、詳細な物性測定は今後の課題である。我々としては、将来はこれらの物質の相転移との関係をも解明したいと考えている。

$\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$

$\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ も、 $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ と同様に黒い絶縁体であり、混合原子価化合物 ($\text{V}^{4+}:\text{V}^{5+}=1:1$) である。 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ の結晶構造も、 $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ 同様、層状構造で、 VO_5 (V^{4+}O_5 :灰色, V^{5+}O_5 :白色) の稜または角共有により形成されえる層間に、Li が挿入されている(図 5)。層内の構造においては、 V^{4+} が酸素を介して 2 本の 1 次元鎖、または V^{4+} のジグザグ鎖を形成している。($\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ とは異なり、V は+4 価と+5 価に明確に分かれていると考えられている。) 帯磁率(図 6)は 1 次元的な構造を反映して、 $S = 1/2$ 1 次元 Heisenberg モデルの理論曲線(Bonner-Fisher)と一致し($J=308\text{ K}$, $g=1.8$)、低温で有限値に近づく(Gapless)[29]。理想的な $S = 1/2$ 1 次元物質と考えることができる。また $^7\text{Li-NMR}$ の測定[30]から 0.5 K まで、また μSR の測定[31]においても 2 K まで磁気秩序は観測されていない。これは、同様な 1 次元銅酸化物 SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 が極低温で磁気秩序を示すのとは対照的であり、より理想に近い 1 次元物質であるといえる。

単結晶育成においては、 LiVO_3 をフラックスにしたフラックス法により、針状の大型単結晶(18 x 2 x 2 mm)の育成に成功している[32]。また、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ は $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ 同様にバナジウムブロンズの 1 相(γ 相)であり、Li を欠損させることができる。帯磁率は欠損にともない低温で

の Curie 項が増大する。しかし、2 K までの帯磁率の測定より、 α' - NaV_2O_5 同様に磁気秩序は見られない。電気抵抗はすべて半導体的であるが、室温での電気抵抗は Li 欠損とともに減少する。 $x=1.0$ では熱活性型によく合う[32]。

γ - LiV_2O_5 は、 α' - NaV_2O_5 と比べると、1 次元的な磁性という意味ではよく似ており、室温での電荷の状態、低温での相転移の有無といい、比較の対象として興味深い。また、純粹に擬 1 次元物質としても、これだけ大きな J で、0.5 K まで磁気秩序を示さない 1 次元系を筆者は知らない。大型の単結晶育成にも成功しており、今後詳細な物性測定が期待される。

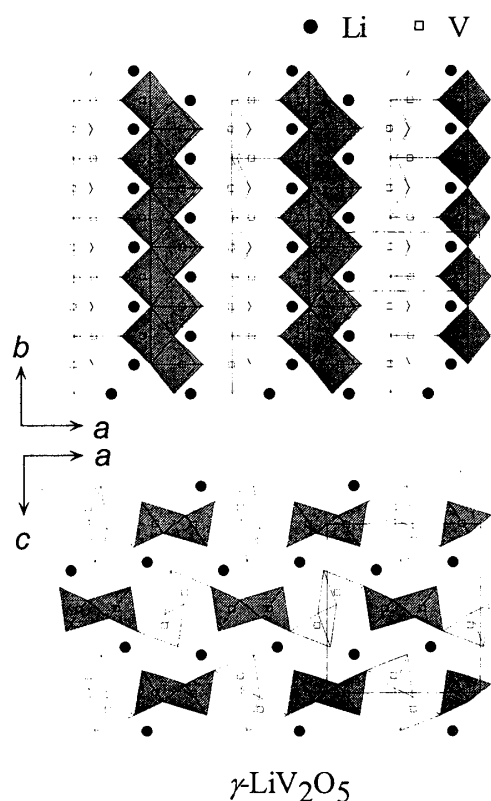


図 5. γ - LiV_2O_5 の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、下段は a-c 面に投影した構造を示す。それぞれ、 V^{4+}O_5 :灰色、 V^{5+}O_5 :白色を表す。

CaV_2O_5

CaV_2O_5 (茶色の絶縁体) の構造は α' - NaV_2O_5 の構造と非常によく似ている。しかしながら、 α' - NaV_2O_5 では V が +4.5 価に対して、 CaV_2O_5 は V が +4 価 ($S=1/2$) である。 V^{4+}O_5 が稜または角共有により生成される層状構造の間に、 Ca^{2+} が挿入されている。層内の構造はスピン・ラダー物質 SrCu_2O_3 の構造ともよく似ており、トレリス格子状になっている。 V^{4+} は、 VO_5 の底面から、少し浮き上がっており、稜共有方向では、 VO_5 の頂点酸素の向きが反対になっている

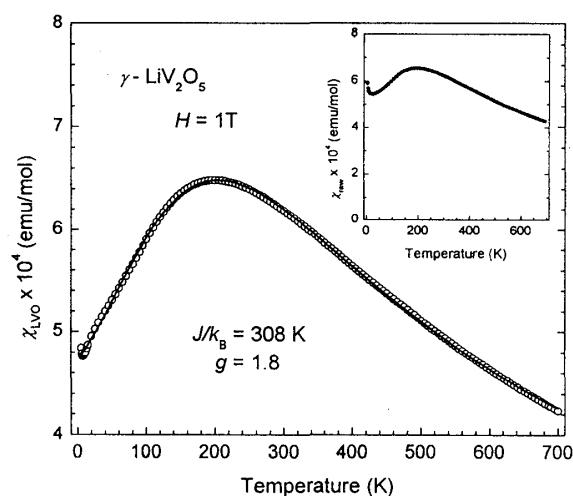


図 6. γ - LiV_2O_5 の帯磁率温度依存性[29]。低温での増加分(キュリー項)を差し引いたものを示す。実線は、 $S=1/2$ 1 次元 Heisenberg モデルの理論曲線を示す。挿入図は、生データを示す。

ことから、稜共有方向の相互作用が弱いと考えると、この物質は、 $S = 1/2$ のスピン・ラダー物質であると期待される。帯磁率は 400 K 付近になだらかなピークをもち、低温になるにつれて、ゼロに向かって減少しており、20 K 以下では、不純物または欠陥に伴うと思われるわずかな増加が見られる。 CaV_2O_5 をスピン・ラダー物質と仮定して、帯磁率よりスピングャップを見積もると、 $\Delta \sim 520$ K となる。さらに ^{51}V -NMR の測定より、スピン 1 重項基底状態が確認され、 $1/T_1$ から $\Delta \sim 600$ K と見積もられた[33]。帯磁率より CaV_2O_5 の相互作用 J は ~ 600 K と考えられ、スピン・ラダー系の理論[34]から導かれる $\Delta \sim J/2$ との関係とあわない。 J と同程度の大きなスピングャップ Δ の値より、ダイマー系ではないかという議論がある[35]。しかしながら、NMR 結果より、 d 電子は d_{xy} 軌道を占めると考えられ[36]、縦木と横木方向への相互作用が存在する、新しいスピン・ラダー物質であると考えられる。大きなスピングャップ Δ は、この系が、横木方向の相互作用が強いスピン・ラダー物質であることに起因すると考えられる。結晶構造的には $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ と酷似しており、 $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ が 1/4-filled のラダーであるのに対し、 CaV_2O_5 は 1/2-filled のラダーである。両者を比較することは、大変興味深い。

また、 CaV_2O_5 は V^{4+} ($S = 1/2$) サイトを Ti^{4+} ($S = 0$) で置換することができる。これは非磁性イオンによる置換効果に相当する。 Ti 置換にともない、低温での Curie 項が増加する。しかしながら、 SrCu_2O_3 と異なり、磁気秩序を示すような振る舞いは見られない。[37]

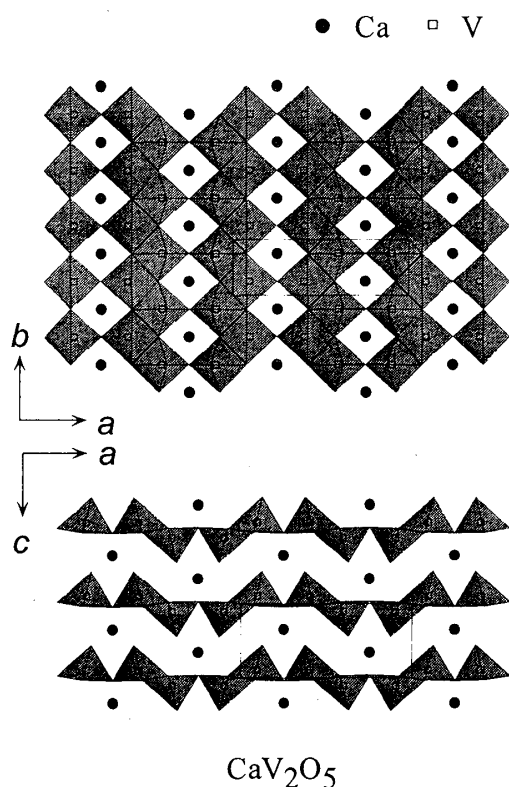


図 7. CaV_2O_5 の結晶構造。上段は斜方晶 a-b 面に、下段は a-c 面に投影した構造を示す。すべて V^{4+}O_5 。

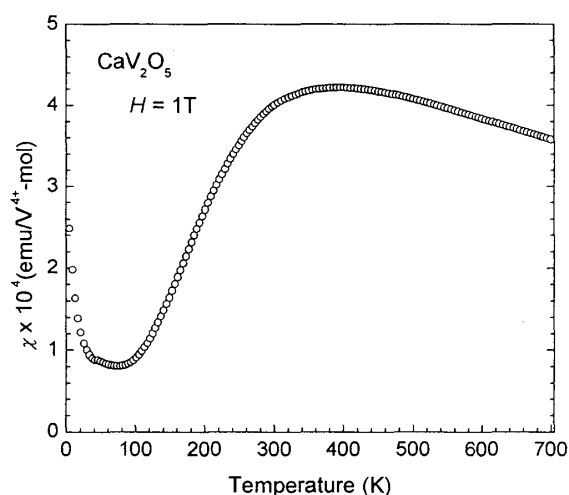


図 8. CaV_2O_5 の帯磁率温度依存性

MgV₂O₅

MgV₂O₅(緑色絶縁体)も CaV₂O₅と同様、すべての V は+4 価($S = 1/2$)である。結晶構造は、*ab* 面内では CaV₂O₅の構造と同様であるが、面間は *b* 軸方向に 1/2 ずれており、*c* 軸が 2 倍になっている。面内がほとんど同構造であることから、MgV₂O₅ もスピン・ラダー物質であることが期待された。帯磁率は 100 K 付近になだらかなピークを示し、15 K 以下ではより急激に減少している。 μ SR の測定より 2.5 K まで磁気秩序を示さない[31]。この物質の基底状態がスピン 1 重項状態であるかを調べるために、高磁場下での磁化曲線を測定した。およそ 12.5 T のところでスピン 1 重項基底状態から 3 重項状態への転移であると思われる磁化の立ち上がりが観測された[38]。スピングャップ Δ は ~ 17 K と見積もられた。また、非弾性中性子散乱より、 $\Delta \sim 23$ K のスピングャップが観測され[39]、磁化測定とほぼ一致した。帯磁率より MgV₂O₅ の相互作用 J は ~ 100 K と考えられ、スピン・ラダー系の理論[34]から導かれる $\Delta \sim J/2$ との関係とは、CaV₂O₅ 同様あわない (CaV₂O₅ とは逆に J に対して、 Δ が小さすぎる。)。MgV₂O₅ は、縦木方向の相互作用が強い、新しいスピン・ラダー物質と考えられている。同じスピン・ラダー物質でも、CaV₂O₅ と MgV₂O₅ ではわずかな結晶構造の違いで、これほど J と Δ が異なり、その違いを比較検討することに興味を持たれている。

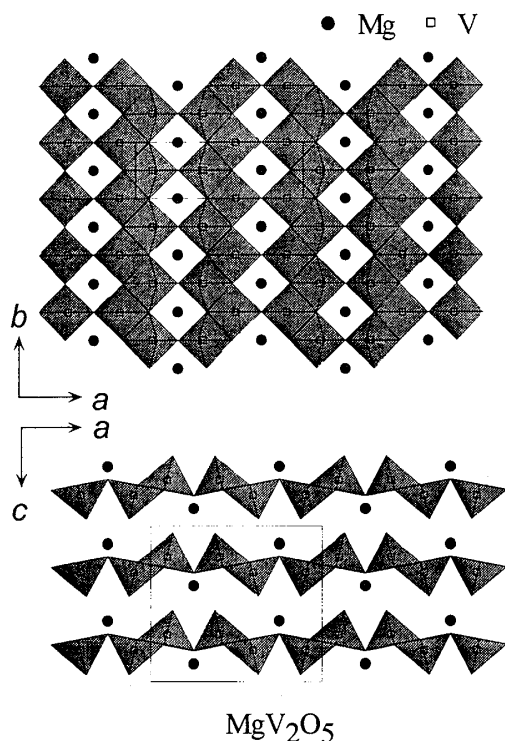


図 9. MgV₂O₅ の結晶構造。上段は斜方晶 *a-b* 面に、下段は *a-c* 面に投影した構造を示す。すべて V⁴⁺O₅ 灰色。

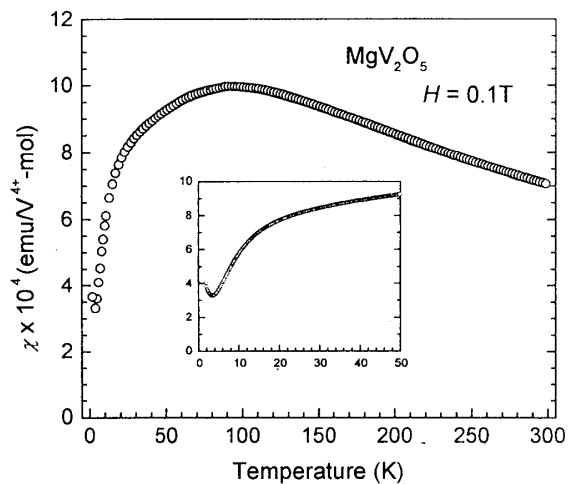


図 10. MgV₂O₅ の帯磁率温度依存性。挿入図は、低温部分の拡大図。

CsV₂O₅

CsV₂O₅ も α -NaV₂O₅、LiV₂O₅ と同様黒色絶縁体であり、化学組成から混合原子価化合物 ($V^{4+}:V^{5+}=1:1$) である。CsV₂O₅ は α -NaV₂O₅、 γ -LiV₂O₅ と異なり、V の原子価によって酸素配位が異なる。V⁵⁺ は 4 配位、V⁴⁺ は 5 配位となり、容易に区別することができる。CsV₂O₅ の結晶構造も、層状構造であり、V⁴⁺O₅ と V⁵⁺O₄ が稜または角共有により形成される層状構造の間に、Cs⁺ が挿入されている (図 11)。構造的に V⁴⁺O₅–V⁴⁺O₅ が角共有して 2 量体を形成していると考えられる。帯磁率はおおよそ 90 K で最大値をとり、低温においてはゼロに向かって減少し、20 K 以下ではわずかに増加する。この帯磁率は $S = 1/2$ の 2 量体モデルに良く合い、 $J = 146$ ($\Delta = 146$ K), $g = 1.8$ と見積もられた[29]。また、⁵¹V-NMR の実験からもスピン 1 重項基底状態が確認され、 $1/T_1$ から $\Delta \sim 160$ K と見積もられた[40]。この物質は、構造上、一連の AV₂O₅ 物質群の中で、唯一 V⁵⁺ が 4 配位をとっており、また V⁴⁺O₅ の稜共有の相互作用のみが支配的と考えることができる物質である。このことより、酸化バナジウムにおける Square Pyramidal の、角共有と稜共有の磁気相互作用の違いを、比較検討するための標準となりうる。

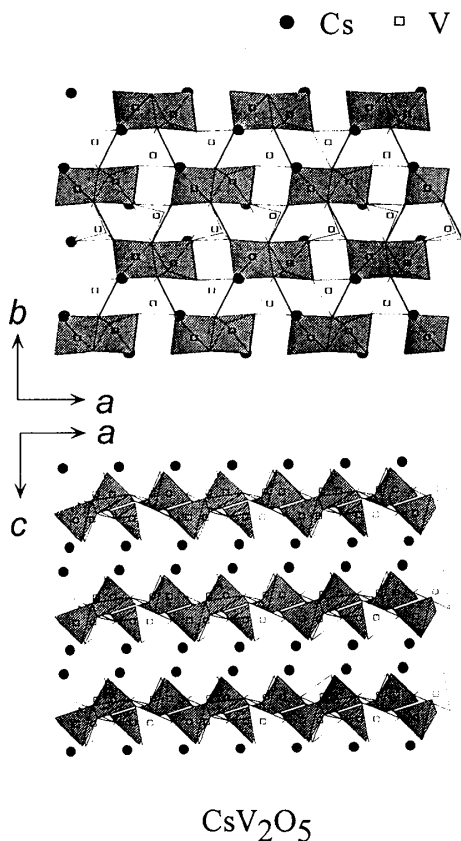


図 11. CsV₂O₅ の結晶構造。上段は単斜晶 a-b 面に、下段は a-c 面に投影した構造を示す。それぞれ、V⁴⁺O₅:灰色、V⁵⁺O₄:白色を表す。

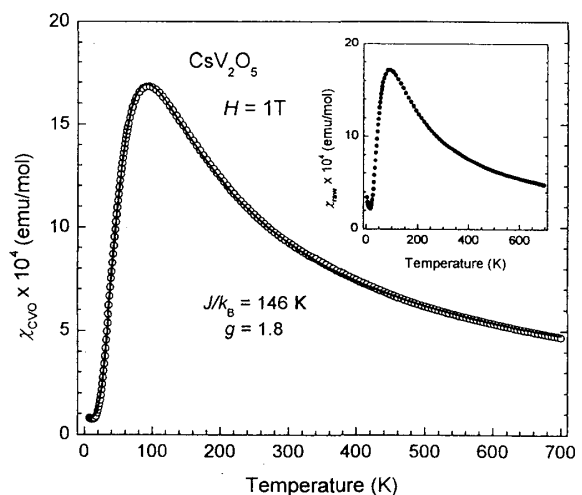


図 12. CsV₂O₅ の帯磁率温度依存性[29]。低温での増加分(キュリー項)を差し引いたものを示す。実線は、 $S = 1/2$ dimer モデルの理論曲線を示す。挿入図は、生データを示す。

以上、 AV_2O_5 ($A = \text{Li, Na, Cs, Mg, Ca}$)は、 VO_5 の結合様式により、いろいろな構造をとり、それに伴い多様な物性を示す(下表)。これらの化合物の共通の特徴は 5 配位 (Square Pyramidal) の V のネットワークにある。これら Square Pyramidal は、物質によって微妙に歪んでいて、構造と磁気相互作用の関連性を考察する上での格好の物質群である。特に、 $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ における相転移は、電荷・スピン・格子にかかわる新しい特異な相転移として注目をあびている。 $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ 、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ においては、大型の単結晶育成にも成功しており、さらなる詳細な研究が望まれる。今後は、 $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ の相転移と $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の相転移との関連についても研究していきたいと考えている。

	構造	$J/k_B(\text{K})$	$\Delta(\text{K})$	$V^{4+}O_5$ の結合様式
$\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$	梯子 (1 次元!?)	560	114	稜と角
$\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$	1 次元 (ジグザグ鎖 or 2 本の 1 次元鎖)	308		稜と角
CaV_2O_5	梯子	?	~600	稜と角
MgV_2O_5	梯子	?	~20	稜と角
CsV_2O_5	dimer	146	~160	稜

この研究は、多くの方々との協力のもとに行われています。単結晶 X 線回折測定においては、千葉大 澤研究室、東大物性研 藤井研究室、中性子非弾性散乱測定については、東大物性研中性子散乱施設、NMR 測定においては、東大物性研安岡研究室および千葉大 大濱哲夫氏、光電子分光測定においては、東大理学部藤森研究室、高磁場下での磁化測定においては、東大物性研 後藤研究室、 μSR の測定においてはコロンビア大 植村研究室との共同研究であります。ここにあらためて感謝します。また、紙面の都合上、触れることができなかった、その他多くの共同研究者にも感謝します。

参考文献

- [1] A. Carpy and J. Galy: Acta Crystallogr. Sect. **B31** (1975) 1481.
- [2] A. Carpy, A. Casalot, M. Pouchard, J. Galy and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. **5** (1972) 229.
- [3] K. Ogawa, M. Onoda and H. Nagasawa: J. Phys. Soc. Jpn **55** (1986) 2129.
- [4] F. Mila, P. Millet and J. Bonvoisin, Phys. Rev. B **54** (1996) 11925
- [5] M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 1178.
- [6] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yoshihama, M. Nishi, K. Kakurai, M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn **66** (1997) 326.
- [7] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe and Y. Ueda, Physica B **234-236** (1997)

539.

- [8] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn* **66** (1997) 545.
- [9] M. Isobe, C. Kagami and Y. Ueda, *J. Crystal Growth* **181** (1997) 314.
- [10] K. Takehana et al., unpublished data.
- [11] W. Schnelle et al., *Phys. Rev. B* **59** (1999) 73.
- [12] P. Fertey et al., *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13698.
- [13] D. K. Powell et al., *Phys. Rev. B* **58** (1998) R2937.; J. Hemberger et al., *Europhys. Lett.* **42** (1998) 661.
- [14] A. N. Vasil'ev, V. V. Pryadun, D. I. Khmoskii, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, M. Isobe and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1949.
- [15] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe C. Kagami and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 744.
- [16] H. G. von Schnering et al., *A. Kristallogr.* **213** (1998) 246.; A. Meetsma et al., *Acta Crystallogr. Sect C54* (1998) 1558.; H. Smolinski et al., *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5164.
- [17] K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe and Y. Ueda, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **92** (1998) 87.; K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3121.; K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe, Y. Ueda, T. Tohyama and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 803.
- [18] K. Ohwada et al., *J. Phys. Soc. Jpn* **69** (2000) 639.; Y. Fujii et al., private communication.
- [19] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3299.
- [20] 例えば N. Katoh et al., *Phys. Rev. B* **59** (1999) R12723.; J. Riera et al., *B* **59** (1999) 2667.; S. Nishimoto et al., *J. Phys. Soc. Jpn* **67** (1998) 4010.
- [21] J. Ludecke et al., *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3633.; S. van Saalen and J. Ludecke, *Europhys. Lett.* **49** (2000) 250.; J.L. de Boer et al., *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 3962.
- [22] 例えば S. I. Smirnov et al., *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14546.; M. N. Popova et al., *J Exp Theor Phys* **88** (1999) 1186.; Nojiri et al., *J. Phys. Soc. Jpn* **69** (2000) in press.
- [23] H. Seo and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn* **67** (1998) 2602.; M. V. Mostovoy and D. I. Khomski, *Solid State Commun.* **113** (2000) 159.
- [24] M. Isobe and Y. Ueda, *J. Alloys and Compounds* **262-263** (1997) 180.
- [25] L M. Lohmann et al., *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9523.
- [26] L. Colonescu et al., *J. Cryst. Growth* **210** (2000) 646.
- [27] S. Atzkern et al., *Phys. Rev. B* **61** (2000) in press.
- [28] H. Yamada and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn* **68** (1999) 2735.; M. Isobe and Y. Ueda, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2000) in press.
- [29] M. Isobe and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn* **65** (1996) 3142.
- [30] H. Fjiwara, H. Yasuoka, M. Isobe, Y. Ueda and S. Maegawa, *Phys. Rev. B* **55** (1997) R11945.
- [31] Y. J. Uemura et al., unpublished data.

- [32] M. Isobe and Y. Ueda, Mater. Res. Bull. **34** (1999) 1719.
- [33] H. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 2397.
- [34] M. Troyer et al., Phys. Rev. B **50** (1994) 13515.
- [35] T. Onoda and N. Nishiguchi, J. Solid State Chem. **127** (1996) 359.
- [36] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn **66** (1997) 3008.
- [37] M. Isobe and Y. Ueda, J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 671.
- [38] M. Isobe, Y. Ueda, K. Takizawa and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 755.
- [39] T. Mori et al., unpublished data.
- [40] Y. Itoh et al., unpublished data.